

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-188184
 (43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
 H05B 33/10
 H05B 33/14
 // C09K 11/06

(21)Application number : 10-364183

(71)Applicant : NEC CORP

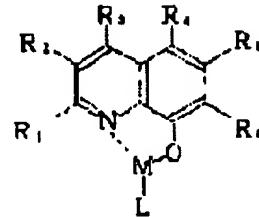
(22)Date of filing : 22.12.1998

(72)Inventor : TANAKA TAIZO

(54) ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT AND ITS MANUFACTURE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress a material movement caused by ionization and to provide an excellent rectification characteristic by forming a negative electrode with a laminated or mixed layer of aluminum or magnesium and a lithium oxide having a specific film thickness, and providing organic thin film layers in contact with this layer.

SOLUTION: This organic thin film EL element is made of a charge implantation type having one or more organic thin film layers between a positive electrode and a negative electrode faced to each other. The negative electrode is formed with a laminated or mixed layer of aluminum or magnesium and a lithium oxide, and the film thickness of the lithium oxide is set to 10-100 \AA . The organic compound expressed by the formula is contained in the organic thin film layers kept in contact with the laminated or mixed layer, where R1-R6 independently indicate hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, alkoxy group and cyano group, L is $-\text{OR}_7$ (R_7 indicates alkyl group, cycloalkyl group, aromatic cyclic group which may contain nitrogen atom, or aromatic cyclic group having bond group made of metal atom or oxygen atom), M indicates metal atom, and (n) is an integer of 1 or 2.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 18.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.12.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3492535

[Date of registration] 14.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-20616

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 27.12.2000

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-188184

(P 2 0 0 0 - 1 8 8 1 8 4 A)

(43) 公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

| (51) Int.CI. ⁷ | 識別記号 | F I | マークコード [*] (参考) |
|---------------------------|------|------------|--------------------------|
| H05B 33/22 | | H05B 33/22 | B 3K007 |
| 33/10 | | 33/10 | |
| 33/14 | | 33/14 | A |
| // C09K 11/06 | 660 | C09K 11/06 | 660 |

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全33頁)

| | | |
|-----------|-------------------------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平10-364183 | (71) 出願人 000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号 |
| (22) 出願日 | 平成10年12月22日(1998.12.22) | (72) 発明者 田中 泰三 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株 式会社内 |

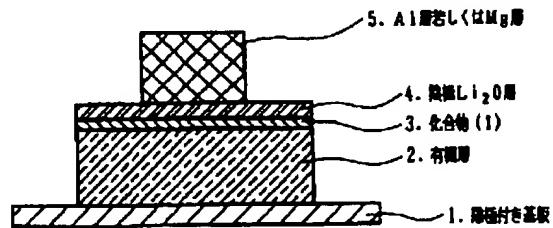
(74) 代理人 100070530
弁理士 畑 泰之
Fターム(参考) 3K007 AB00 AB05 AB17 BA06 CA01
CB01 CC00 DA00 DB03 EB00
FA01

(54) 【発明の名称】有機薄膜EL素子とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 イオン化に伴う物質移動を抑制し、整流特性に優れた新規な有機薄膜EL素子を提供する。

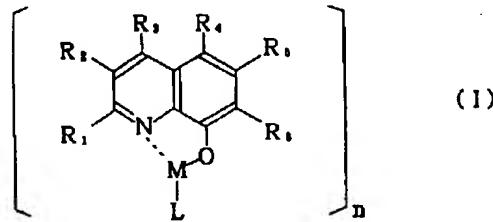
【解決手段】 特定構造を有する有機化合物の薄膜上に酸化リチウムを100Å以下形成することからなる陰極を持つことを特徴とするもの、もしくは、特定構造を有する有機化合物の薄膜上に酸化リチウムを含有したアルミニウム又はマグネシウムからなる陰極を持つことを特徴とするものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、酸化リチウムからなり、且つその膜厚が10Å以上100Å以下であり、前記酸化リチウム層と接する有機薄膜層が下記一般式(I)で示される有機化合物を含有することを特徴とする有機薄膜EL素子。

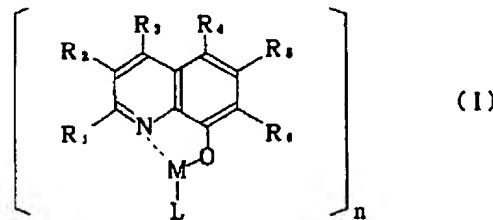
【化1】



(式中、R₁～R₄はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、Lは-OR₁、(R₁はアルキル基、シクロアルキル基、窒素原子を含んでもよい芳香族環基、金属原子や酸素原子からなる連結基を有する芳香族環基、又は前記連結基を有するオキシノイド化合物の配位子を示す)、Mは金属原子を表し、nは1又は2の整数である。)

【請求項2】 対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、アルミニウムを主成分とし、且つ0.05～1.5重量%の酸化リチウムを含有し、前記陰極と接する有機薄膜層が下記一般式(I)で示される有機化合物を含有することを特徴とする有機薄膜EL素子。

【化2】

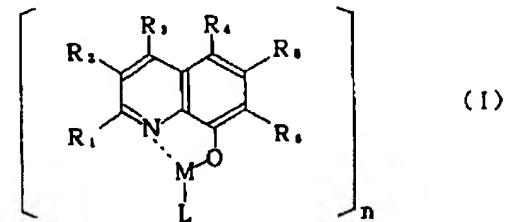


(式中、R₁～R₄はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、Lは-OR₁、(R₁はアルキル基、シクロアルキル基、窒素原子を含んでもよい芳香族環基、金属原子や酸素原子からなる連結基を有する芳香族環基、又は前記連結基を有するオキシノイド化合物の配位子を示す)、Mは金属原子を表し、nは1又は2の整数である。)

【請求項3】 対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、マグネシウムを主成分とし、且つ0.03～1.8重量%の酸化リチウムを含有し、前記陰極と接する有機薄膜層が下記一般式(I)で

示される有機化合物を含有することを特徴とする有機薄膜EL素子。

【化3】

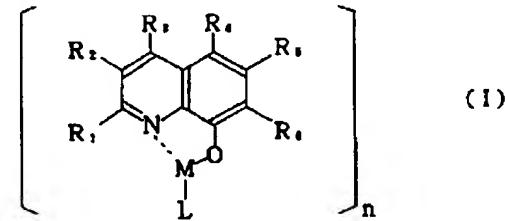


(式中、R₁～R₄はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、Lは-OR₁、(R₁はアルキル基、シクロアルキル基、窒素原子を含んでもよい芳香族環基、金属原子や酸素原子からなる連結基を有する芳香族環基、又は前記連結基を有するオキシノイド化合物の配位子を示す)、Mは金属原子を表し、nは1又は2の整数である。)

【請求項4】 前記特定構造を有する有機化合物の膜厚が5nm以上100nm以下であることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の有機薄膜EL素子。

【請求項5】 対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、酸化リチウムからなり、且つその膜厚が10Å以上100Å以下であり、前記酸化リチウム層と接する有機薄膜層が下記一般式(I)で示される有機化合物を含有し、前記陰極の成膜速度が2nm/sec以上20nm/sec以下であることを特徴とする有機薄膜EL素子の製造方法。

【化4】



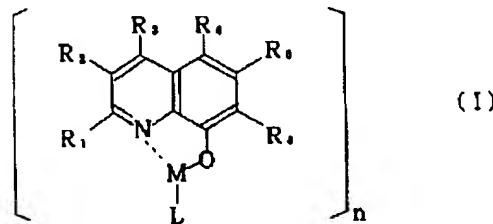
(式中、R₁～R₄はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、Lは-OR₁、(R₁はアルキル基、シクロアルキル基、窒素原子を含んでもよい芳香族環基、金属原子や酸素原子からなる連結基を有する芳香族環基、又は前記連結基を有するオキシノイド化合物の配位子を示す)、Mは金属原子を表し、nは1又は2の整数である。)

【請求項6】 対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、アルミニウムを主成分とし、且つ0.05～1.5重量%の酸化リチウムを含有し、前記陰極と接する有機薄膜層が下記一般式(I)で示される有機化合物を含有し、前記陰極の成膜速度が2nm/sec以上20nm/sec以下であることを特

20 40 50

徴とする有機薄膜EL素子の製造方法。

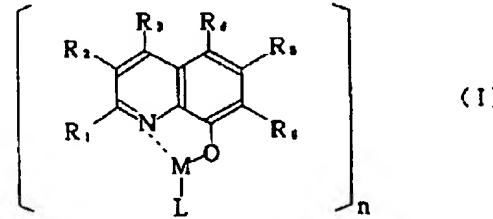
【化5】



(式中、R₁～R₆はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、Lは-O-R₇、(R₇はアルキル基、シクロアルキル基、窒素原子を含んでもよい芳香族環基、金属原子や酸素原子からなる連結基を有する芳香族環基、又は前記連結基を有するオキシノイド化合物の配位子を示す)、Mは金属原子を表し、nは1又は2の整数である。)

【請求項7】 対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、マグネシウムを主成分とし、且つ0.03～1.8重量%の酸化リチウムを含有し、前記陰極と接する有機薄膜層が下記一般式(I)で示される有機化合物を含有し、前記陰極の成膜速度が2nm/sec以上20nm/sec以下であることを特徴とする有機薄膜EL素子の製造方法。

【化6】



(式中、R₁～R₆はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、Lは-O-R₇、(R₇はアルキル基、シクロアルキル基、窒素原子を含んでもよい芳香族環基、金属原子や酸素原子からなる連結基を有する芳香族環基、又は前記連結基を有するオキシノイド化合物の配位子を示す)、Mは金属原子を表し、nは1又は2の整数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機薄膜EL(エレクトロルミネッセンス)素子とその製造方法に係わり、特に、整流特性に優れた有機薄膜EL素子とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機電界発光素子(有機EL)は陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子が、蛍光能を有する発光層内で再結合し、励起状態から失活する際に光を放射する現象を利用するものである。このように

10

有機ELは電気エネルギーを光エネルギーに変換する自発光型の表示デバイスとしての可能性を秘めているに止まらず、有機層の膜厚が1μm以下という特徴を生かした、従来にない薄型表示装置としての可能性をも秘めており、近年活発な研究開発が進められている。

【0003】このような性質を持つ有機EL素子を複数個集合させ、それを画素とするマトリクス型ディスプレイとしては、平行な電極を直交させてなる、パッシブマトリクス型や、平行な画素に薄膜トランジスタ(TFT)などを設けてなるアクティブマトリクス型を挙げることができる。図1は、有機EL素子が単純マトリクスの場合の概略平面図である。図のように同一基板上にライン電極とコラム電極とが互いに垂直に交差しており、この交差部が1画素を形成していることになる。この

20 ようなパネルに制御回路、駆動回路を配することによってディスプレイやその他表示装置として使用可能となる。さらに、各交差部を赤、青、緑と各色毎に塗り分けると、フルカラーディスプレイやマルチカラーディスプレイ用として構成することもできる。有機EL素子は上述のように、陽極より注入された正孔と、陰極から注入された電子との再結合によって発光する現象を利用するものである。図2はこの発光過程を模式的に示したエネルギーダイアグラム図である。陽極から正孔注入層、並びに陰極から電子輸送層へそれぞれ正孔、電子が注入される過程において、その注入障壁は小さく、数ボルトの電圧印加で容易に注入されるように分子構造の設計がなされている。一方、逆バイアス印加時、即ち、陽極側を低電位に、陰極側を高電位になるよう極性を反転させた場合、陽極からの電子注入、陰極からの正孔注入は図2

30 からも分かるように高い障壁となり、注入は理論的に困難となり、このような理由から、有機ELは一般にダイオード特性を持つと考えられてきた。しかし、実際には、素子に逆バイアスを印加すると漏れ電流が観測され、その詳細な原因については未だ判明していない。ここで、ダイオード特性を持つ素子をマトリクス化した場合の電流バスを示したのが図3である。この場合、図のように、順方向を通るただ一回だけのバスが存在し、選択画素のみを発光させることができる。しかし、素子が完全なダイオード特性を持たない場合、図4に示したよ

40 うな、逆方向を流れる電流バスが本来通るべき順方向電流以外にも流れることになる。従って、選択画素以外にも周辺部で発光してしまうことになり、コントラスト低下の要因、画素欠陥の要因となりうる。このような不具合に対して、特開平9-102395号公報では、陰極材料にアルミニウムを主体とする材料を用いることで解決する方法が示されている。しかし、この方法では十分再現性よく整流性を改善することができない。また、アルミニウムのみで構成される陰極の順方向特性は従来のマグネシウム-銀電極や、アルミニウム-リチウム電極よりも劣っていることから実用的であるとは言えない。

50

本発明者は、このような整流特性の不具合を解決する為、鋭意検討を行った結果、整流性と陰極材料、特に原子半径の小さいリチウムやナトリウムおよび銀などとの相関性を見いだした。このような材料は特にバイアス時にイオン化しやすい物質であり、陰極/電子輸送層界面での移動が整流特性に影響する。

【0004】

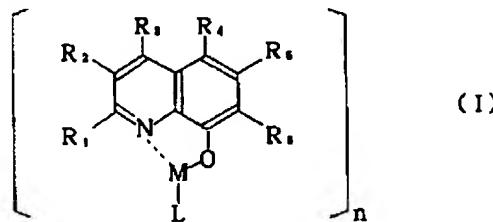
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記した従来技術の欠点を改良し、特に、イオン化に伴う物質移動を抑制し、整流特性に優れた新規な有機薄膜EL素子とその製造方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記した目的を達成するため、基本的には、以下に記載されたような技術構成を採用するものである。即ち、本発明に係わる有機薄膜EL素子の第1態様は、対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、酸化リチウムからなり、且つその膜厚が10Å以上100Å以下であり、前記酸化リチウム層と接する有機薄膜層が下記一般式(I)で示される有機化合物を含有することを特徴とするものである。

【0006】

【化7】



【0007】(式中、R₁～R₆はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、Lは-OR₇、(R₇はアルキル基、シクロアルキル基、窒素原子を含んでもよい芳香族環基、金属原子や酸素原子からなる連結基を有する芳香族環基、又は前記連結基を有するオキシノイド化合物の配位子を示す)、Mは金属原子を表し、nは1又は2の整数である。)又、本発明の有機薄膜EL素子の第2態様は、対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、アルミニウムを主成分とし、且つ0.05～1.5重量%の酸化リチウムを含有し、前記陰極と接する有機薄膜層が上記一般式(I)で示される有機化合物を含有することを特徴とするものである。

【0008】又、本発明の有機薄膜EL素子の第3態様は、対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、マグネシウムを主成分とし、且つ0.03～1.8重量%の酸化リチウムを含有し、前記

陰極と接する有機薄膜層が上記一般式(I)で示される有機化合物を含有することを特徴とするものである。

【0009】又、第4態様は、前記特定構造を有する有機化合物の膜厚が5nm以上100nm以下であることを特徴とするものである。又、本発明に係わる有機薄膜EL素子の製造方法の第1態様は、対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、酸化リチウムからなり、且つその膜厚が10Å以上100Å以下であり、前記酸化リチウム層と接する有機薄膜層が上記一般式(I)で示される有機化合物を含有し、前記陰極の成膜速度が2nm/sec以上20nm/sec以下であることを特徴とするものである。

【0010】又、本発明の有機薄膜EL素子の製造方法の第2態様は、対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、アルミニウムを主成分とし、且つ0.05～1.5重量%の酸化リチウムを含有し、前記陰極と接する有機薄膜層が上記一般式(I)で示される有機化合物を含有し、前記陰極の成膜速度が2nm/sec以上20nm/sec以下であることを特徴とするものである。

【0011】又、本発明の有機薄膜EL素子の製造方法の第3態様は、対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、マグネシウムを主成分とし、且つ0.03～1.8重量%の酸化リチウムを含有し、前記陰極と接する有機薄膜層が上記一般式(I)で示される有機化合物を含有し、前記陰極の成膜速度が2nm/sec以上20nm/sec以下であることを特徴とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係わる有機薄膜EL素子とその製造方法は、図5、図6に示すように、特定構造を有する有機化合物の薄膜上に酸化リチウムを10Å以上100Å以下形成することからなる陰極を持つことを特徴とするもの、もしくは、特定構造を有する有機化合物の薄膜上に酸化リチウムを含有したアルミニウム又はマグネシウムからなる陰極を持つことを特徴とするものである。

【0013】更に、特定構造を有する有機化合物の膜厚が5nm以上100nm以下であることを特徴とするものである。又、前記アルミニウムもしくはマグネシウムの成膜速度を2nm/sec以上20nm/sec以下であることを特徴とするものである。

【0014】

【実施例】以下に、本発明に係わる有機薄膜EL素子とその製造方法の具体例を図面を参照しながら詳細に説明する。本発明は、有機薄膜EL素子において、酸化リチウムもしくはこれを含有したアルミニウムまたはマグネ

シウムを特定構造の有機化合物の薄膜上に積層するものである。本実施例では、これらの内容に関し、具体的な構造、膜厚、成膜速度をもって列記するものとする。なお、本発明に係る有機EL素子の構造については、以下の4構造を挙げることができる。

- (1) 陽極/発光層/陰極
- (2) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極
- (3) 陽極/発光層/電子輸送層/陰極
- (4) 陽極/正孔輸送層/発光層/陰極

また、本発明に係る有機薄膜EL素子に用いられる正孔輸送材料は特に限定されず、通常正孔輸送材料として使用される化合物であればいかなる化合物でも使用可能である。例えば、ビス(ジ(p-トリル)アミノフェニル)-1,1-シクロヘキサン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N-N-ビス(1-ナフチル)-(1,1'-ビフ

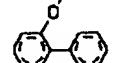
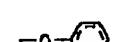
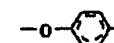
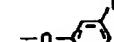
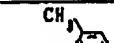
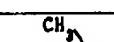
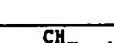
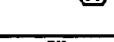
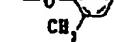
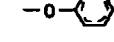
エニル)-4,4'-ジアミン、スターバースト型分子等が挙げられる。

【0015】また、本発明に係る有機薄膜EL素子に用いられる発光材料としては、構造(2)並びに構造(3)に関しては、陰極と直接接していない為に、固体状態で蛍光を示すものならば、各種のものを、もしくはそれらを混合したものを使用することができる。例えば、クマリン系、フタロベリノン系、ベンゾオキサゾリル系またはベンゾチアゾール系、金属キレート化オキシノイド化合物、スチルベン系化合物、ペリレン系化合物を挙げができるがこの限りではない。しかし、構造(1)、構造(4)について又は電子輸送材料については請求項1記載のような特定構造を有する必要がある。以下、具体例を表1～表18に示したがこの限りではない。

【0016】

【表1】

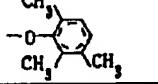
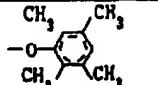
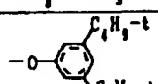
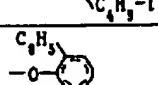
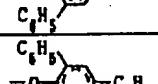
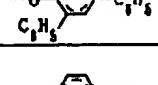
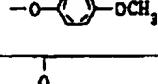
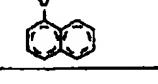
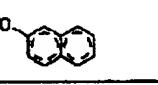
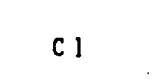
(表1)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|------|---|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (1) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 | -O-  |
| (2) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 | -O-  |
| (3) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 | -O-  |
| (4) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 | -O-  |
| (5) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 | -O-  |
| (6) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 | -O-  |
| (7) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 | -O-  |
| (8) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 | -O-  |
| (9) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 | -O-  |
| (10) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 | -O-  |
| (11) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 | -O-  |
| (12) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 | -O-  |

【0017】

【表2】

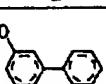
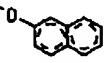
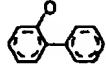
(表2)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|------|---|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (13) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 |  |
| (14) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 |  |
| (15) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 |  |
| (16) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 |  |
| (17) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 |  |
| (18) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 |  |
| (19) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 |  |
| (20) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 |  |
| (21) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | A1 | C1 |
| (22) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | A1 |  |
| (23) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | A1 |  |

[0018]

[表3]

(表3)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|------|---|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (24) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | A1 |  |
| (25) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | A1 |  |
| (26) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | A1 |  |
| (27) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | A1 |  |
| (28) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | A1 |  |
| (29) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (30) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (31) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (32) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (33) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (34) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (35) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (36) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (37) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |

[0019]

[表4]

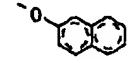
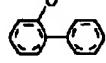
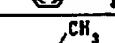
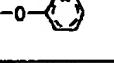
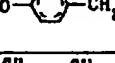
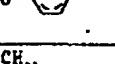
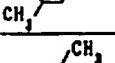
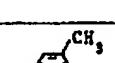
(表4)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (38) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (39) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (40) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (41) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (42) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (43) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (44) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (45) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |
| (46) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | A1 |  |

【0020】

【表5】

(表5)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|------|---|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (47) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | A1 |  |
| (48) | 2 | CH ₃ | H | H | C1 | H | C1 | A1 |  |
| (49) | 2 | CH ₃ | H | H | C1 | H | C1 | A1 |  |
| (50) | 2 | CH ₃ | H | H | C1 | H | C1 | A1 |  |
| (51) | 2 | CH ₃ | H | H | C1 | H | C1 | A1 |  |
| (52) | 2 | CH ₃ | H | H | C1 | H | C1 | A1 |  |
| (53) | 2 | CH ₃ | H | H | C1 | H | C1 | A1 |  |
| (54) | 2 | CH ₃ | H | H | CN | H | C1 | A1 |  |
| (55) | 2 | CH ₃ | H | H | CN | H | C1 | A1 |  |
| (56) | 2 | CH ₃ | H | H | C1 | H | C1 | A1 |  |
| (57) | 2 | CH ₃ | H | H | C1 | H | C1 | A1 |  |
| (58) | 2 | CH ₃ | H | H | C1 | H | C1 | A1 |  |
| (59) | 2 | CH ₃ | H | H | C1 | H | C1 | A1 |  |

【0021】

【表6】

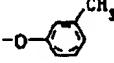
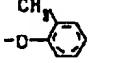
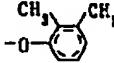
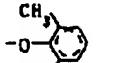
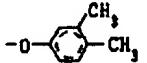
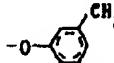
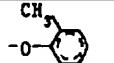
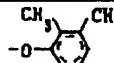
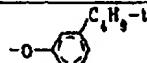
(表6)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|------|---|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----|---|
| (60) | 2 | CH ₃ | H | H | Cl | H | Cl | A1 | |
| (61) | 2 | CH ₃ | H | H | Cl | H | Cl | A1 | |
| (62) | 2 | CH ₃ | H | H | Cl | H | Cl | A1 | |
| (63) | 2 | CH ₃ | H | H | Cl | H | Cl | A1 | |
| (64) | 2 | CH ₃ | H | H | Cl | H | Cl | A1 | |
| (65) | 2 | CH ₃ | H | H | H | CF ₃ | H | A1 | |
| (66) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In | |
| (67) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In | |
| (68) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In | |
| (69) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In | |
| (70) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In | |

【0022】

【表7】

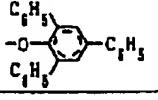
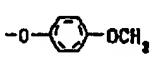
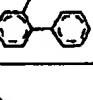
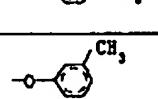
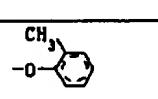
(表7)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|------|---|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (71) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (72) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (73) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (74) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (75) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | Io |  |
| (76) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (77) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (78) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (79) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (80) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | Io |  |

【0023】

【表8】

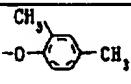
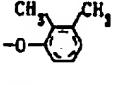
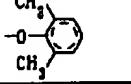
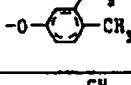
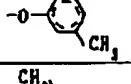
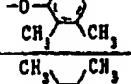
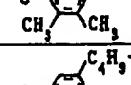
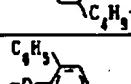
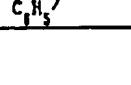
(表8)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|------|---|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (81) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (82) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (83) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (84) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (85) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (86) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (87) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (88) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (89) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (90) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (91) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |
| (92) | 2 | CH ₃ | H | H | H | H | H | In |  |

[0024]

【表9】

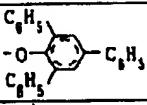
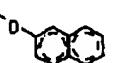
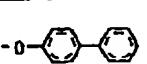
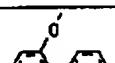
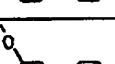
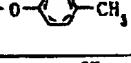
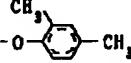
(表9)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|-------|---|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (93) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | In |  |
| (94) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | In |  |
| (95) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | In |  |
| (96) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | In |  |
| (97) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | In |  |
| (98) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | In |  |
| (99) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | In |  |
| (100) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | In |  |
| (101) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | In |  |

[0025]

[表10]

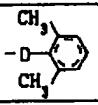
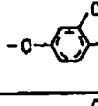
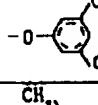
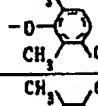
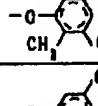
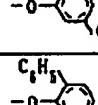
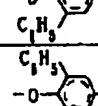
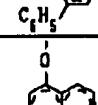
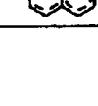
(表10)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|-------|---|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (102) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | In |  |
| (103) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | In |  |
| (104) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | In |  |
| (105) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (106) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (107) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (108) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (109) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (110) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (111) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (112) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (113) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |

[0026]

[表11]

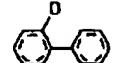
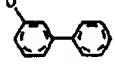
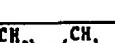
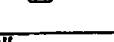
(表11)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (114) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (115) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (116) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (117) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (118) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (119) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (120) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (121) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |
| (122) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | In |  |

【0027】

【表12】

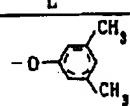
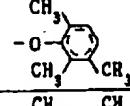
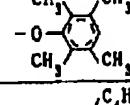
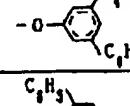
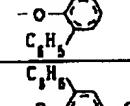
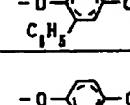
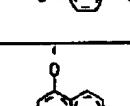
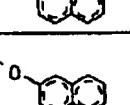
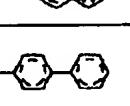
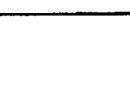
(表12)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (123) | 2 | H | H | H | Cl | H | Cl | In |  |
| (124) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (125) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (126) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (127) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (128) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (129) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (130) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (131) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (132) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (133) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (134) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |

[0028]

[表13]

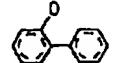
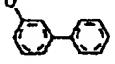
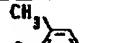
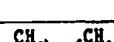
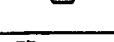
(表13)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|-------|---|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (135) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (136) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (137) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (138) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (139) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (140) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (141) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (142) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (143) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (144) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga |  |

[0029]

[表14]

(表14)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|-------|---|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (147) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (148) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (149) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (150) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (151) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (152) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (153) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (154) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (155) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (156) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (157) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (158) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga |  |

[0030]

[表15]

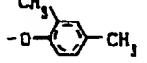
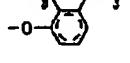
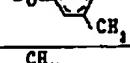
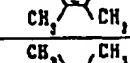
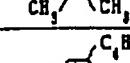
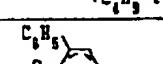
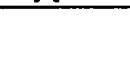
(表15)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|-------|---|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (157) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga | |
| (158) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga | |
| (159) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga | |
| (160) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga | |
| (161) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga | |
| (162) | 2 | -C ₂ H ₅ | H | H | H | H | H | Ga | |
| (163) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga | |
| (164) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga | |
| (165) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga | |
| (166) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga | |
| (167) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga | |
| (168) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga | |

[0031]

(表16)

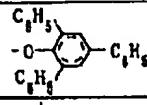
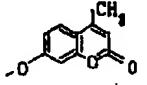
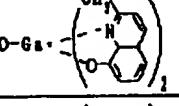
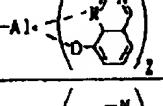
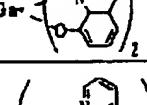
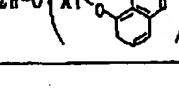
(表16)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (169) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga |  |
| (170) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga |  |
| (171) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga |  |
| (172) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga |  |
| (173) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga |  |
| (174) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga |  |
| (175) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga |  |
| (176) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga |  |
| (177) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga |  |
| (178) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga |  |

【0032】

【表17】

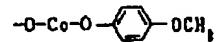
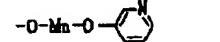
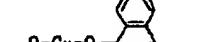
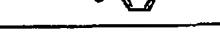
(表17)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|---|
| (179) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga |  |
| (180) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga |  |
| (181) | 2 | H | H | H | C1 | H | C1 | Ga |  |
| (182) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Al |  |
| (183) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Al |  |
| (184) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (185) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Al |  |
| (186) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Ga |  |
| (187) | 2 | -CH ₃ | H | H | H | H | H | Al |  |

[0033]

[表18]

(表18)

| 化合物 | n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | M | L |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|--|
| (188) | 1 | H | H | H | H | H | H | Zn | -O-Co-O-  |
| (189) | 1 | H | H | H | H | H | H | Be | -O-Mn-O-  |
| (190) | 1 | H | H | H | H | H | H | Be | -O-Cu-O-  |
| (191) | 1 | H | H | H | H | H | H | Be | -O-Co-O-Be-  |
| (192) | 1 | H | H | H | H | H | H | Be | -O-Zn-O-Be-  |

【0034】(実施例1) 透明ガラス基板上にITO(indium tin oxide)を1000Åとなるようスパッタ法により成膜した。このときのシート抵抗は10Ω/□であった。次に、所定のパターンとなるようにITOをエッチングし、ITOパターン付ガラスを用意した。この基板を純水、IPAで洗浄したあと、UVオゾン洗浄を行い、表面を十分に洗浄した。次に、正孔輸送材料として、α-NPD(N,N'-ジフェニル-N-N-ビス(1-ナフチル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン)をタンタル製のポートに100mg、また発光材料としてAlq3をタンタル製のポートに100mgそれぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるように真空蒸着装置内にセットした。先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を2×10⁻⁴Paの真空度となるまで排気し、到達した時点でα-NPDが入ったポートを加熱していった。α-NPDが蒸発速度3Å/Secの一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、500Å成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領でAlq3を成膜速度3Å/Sec、膜厚550Å成膜し、有機層形成を終了した。次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気雰囲気まで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ポートを取り除き、アルミニウムおよび酸化アルミニウムを別のタンクステン製ポートにそれぞれ1g入れ、再度真空排気した。4×10⁻⁴Paまで排気した時点で、酸化アルミニウムが入ったポートを加熱し、蒸発速度0.2Å/Secで安定するように加熱条件を設定した。安定したところで上部シャッターを開放

し、10Åの膜厚となるまで成膜した。次に、アルミニウムが入ったポートを加熱していき、成膜速度40Å/Secとなるよう温度を設定し、安定したところで再度、上部シャッターを開放した。膜厚3000Åになったところで蒸着を終了し、ITO/α-NPD/Alq3/Li₂O/Al構造、発光エリア4mm²の素子を作製した。この素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、1100μAの電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると30nAの電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、3.8×10⁴であった。

(実施例2) 透明ガラス基板上にITOを1000Åとなるようスパッタ法により成膜した。このときのシート抵抗は10Ω/□であった。次に、所定のパターンとなるようにITOをエッチングし、ITOパターン付ガラスを用意した。この基板を純水、IPAで洗浄したあと、UVオゾン洗浄を行い、表面を十分に洗浄した。次に、正孔輸送材料として、α-NPD(N,N'-ジフェニル-N-N-ビス(1-ナフチル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン)をタンタル製のポートに100mg、また発光材料としてAlq3をタンタル製のポートに100mgそれぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるように真空蒸着装置内にセットした。先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を2×10⁻⁴Paの真空度となるまで排気し、到達した時点でα-NPDが入ったポートを加熱していった。α-NPDが蒸発速度3Å/Secの一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、500Å成膜

した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領でAlq3を成膜速度3Å/Sec、膜厚550Å成膜し、有機層形成を終了した。次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気圧回りまで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ポートを取り除き、マグネシウムおよび酸化アルミニウムを別のタンクスチレン製ポートにそれぞれ1g入れ、再度真空排気した。4×10⁻⁴Paまで排気した時点で、酸化アルミニウムが入ったポートを加熱し、蒸発速度0.2Å/Secで安定するように加熱条件を設定した。安定したところで上部シャッターを開放し、10Åの膜厚となるまで成膜した。次に、マグネシウムが入ったポートを加熱していき、成膜速度40Å/Secとなるよう温度を設定し、安定したところで再度、上部シャッターを開放した。膜厚3000Åになったところで蒸着を終了し、ITO/α-NPD/Alq3/Li₂O/In構造、発光エリア4mm²の素子を作製した。この素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、850μAの電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると29nAの電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、2.9×10⁴であった。

(実施例3) 透明ガラス基板上にITOを1000Åとなるようスパッタ法により成膜した。このときのシート抵抗は10Ω/□であった。次に、所定のパターンとなるようにITOをエッチングし、ITOパターン付ガラスを用意した。この基板を純水、IPAで洗浄したあと、UVオゾン洗浄を行い、表面を十分に洗浄した。次に、正孔輸送材料として、α-NPD (N, N'-ジフェニル-N-N-ビス(1-ナフチル) - (1, 1'-ビフェニル) - 4, 4'-ジアミン) をタンタル製のポートに100mg、また発光材料としてAlq3をタンタル製のポートに100mgそれぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるように真空蒸着装置内にセットした。先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を2×10⁻⁴Paの真空度となるまで排気し、到達した時点でα-NPDが入ったポートを加熱していった。α-NPDが蒸発速度3Å/Secの一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、500Å成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領でAlq3を成膜速度3Å/Sec、膜厚550Å成膜し、有機層形成を終了した。次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気圧回りまで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ポートを取り除き、アルミニウムおよび酸化アルミニウムを別のタンクスチレン製ポートにそれぞれ1g入れ、再度真空排気した。4×10⁻⁴Paまで排気した時点で、酸化アルミニウムが入ったポートを加熱

し、蒸発速度0.2Å/Secで安定するように加熱条件を設定した。安定したところで上部シャッターを開放し、10Åの膜厚となるまで成膜した。次に、インジウムが入ったポートを加熱していき、成膜速度40Å/Secとなるよう温度を設定し、安定したところで再度、上部シャッターを開放した。膜厚3000Åになったところで蒸着を終了し、ITO/α-NPD/Alq3/Li₂O/In構造、発光エリア4mm²の素子を作製した。この素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、850μAの電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると29nAの電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、2.9×10⁴であった。

(実施例4) 透明ガラス基板上にITOを1000Åとなるようスパッタ法により成膜した。このときのシート抵抗は10Ω/□であった。次に、所定のパターンとなるようにITOをエッチングし、ITOパターン付ガラスを用意した。この基板を純水、IPAで洗浄したあと、UVオゾン洗浄を行い、表面を十分に洗浄した。次に、正孔輸送材料として、α-NPD (N, N'-ジフェニル-N-N-ビス(1-ナフチル) - (1, 1'-ビフェニル) - 4, 4'-ジアミン) をタンタル製のポートに100mg、また発光材料としてAlq3をタンタル製のポートに100mgそれぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるように真空蒸着装置内にセットした。先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を2×10⁻⁴Paの真空度となるまで排気し、到達した時点でα-NPDが入ったポートを加熱していった。α-NPDが蒸発速度3Å/Secの一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、500Å成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領でAlq3を成膜速度3Å/Sec、膜厚550Å成膜し、有機層形成を終了した。次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気圧回りまで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ポートを取り除き、アルミニウムおよび酸化アルミニウムを別のタンクスチレン製ポートにそれぞれ1g入れ、再度真空排気した。4×10⁻⁴Paまで排気した時点で、酸化アルミニウムが入ったポートを加熱し、蒸発速度0.2Å/Secで安定するように加熱条件を設定した。それと同時に、アルミニウムが入ったポートを加熱していき、成膜速度40Å/Secとなるよう温度を設定し、この両者が安定したところで、上部シャッターを開放した。酸化アルミニウムとアルミニウムの総厚が3000Åになったところで蒸着を終了し、ITO/α-NPD/Alq3/Li₂O:Al構造、発光エリア4mm²の素子を作製した。この素子にITOを陽極、アルミニウムと酸化リチウムの混合層を陰極と

して15Vの電圧を印加すると、 $1100\mu A$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムと酸化リチウムの混合層を陽極として15Vの電圧を印加すると30nAの電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 3.8×10^4 であった。

(実施例5) アルミニウムをマグネシウムとする以外は実施例4と同様な手法で作製した素子にITOを陽極、マグネシウムと酸化リチウム混合層を陰極として15Vの電圧を印加すると $1000\mu A$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムと酸化リチウムの混合層を陽極として15Vの電圧を印加すると40nAの電流が流れた。この時の整流比を計算すると、 2.5×10^4 であった。

(実施例6) アルミニウムをインジウムとする以外は実施例4と同様な手法で作製した素子にITOを陽極、インジウムと酸化リチウム混合層を陰極として15Vの電圧を印加すると $1000\mu A$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、インジウムと酸化リチウムの混合層を陽極として15Vの電圧を印加すると40nAの電流が流れた。この時の整流比を計算すると、 2.5×10^4 であった。

【0035】次に、上記実施例の動作について説明する。実施例1～6までいずれの場合においても、有機層と電子注入電極との界面に酸化物を挿入する点で同様である。従来、有機EL素子の電子注入電極は特開平5-251185号公報や特開平4-230997号公報に記載のようにSiやCaもしくはMgなどの低仕事関数材料と、Al、In、Agなどの金属との混合物や合金からなっている。しかし、これらの材料は有機物と比較して、沸点が高く真空中での成膜とはいうものの、500°C以上の温度を必要とする場合がほとんどである。したがって、有機層形成後に陰極を成膜する場合、少なくとも蒸発源からの輻射熱と蒸発粒のエネルギーの双方に晒されることになる。特に、蒸発粒が基板上で凝結する際のエネルギーは有機層にダメージを与えるだけでなく、陰極材料そのものの有機層内拡散へのエネルギーに転化される場合があり、図2のようなバンド構造をとることができなくなってしまう。このような傾向は上記金属すべてに共通に発生するが、特にアルカリ金属では顕著である。このような蒸着に伴う拡散を防ぎ、素子の整流特性を向上、安定化するため、本発明者は酸化層が有効であり、特に酸化リチウムが優れていることを見いだした。また、断熱効果をもたらす有効な酸化層の厚みは 100 \AA 以下程度で発現し、これ以下であればよいが、酸化層が厚すぎると有機EL素子自体の順方向での発光特性が悪化するため好適には 20 \AA 以下とすることが望ましい。しかし、 10 \AA 未満の厚みでは薄膜の均一性が失われ、充分な効果が得られない。これ以下の膜厚とすることは望ましくない。また、酸化リチウムをアルミニウムやマグネシウムに混入して使用する場合には、特に

その濃度が発光特性に大きな影響を与える。これは酸化リチウムと金属が混合された薄膜では金属の仕事関数と酸化リチウムの仕事関数とは全く異なる仕事関数が発現し、酸化リチウムの濃度に仕事関数を最も小さくするような最適濃度が存在する。アルミニウムの場合、酸化リチウムの最適混入量は0.05～1.5重量%でありマグネシウムの場合は0.03～1.8重量%の場合に発光特性が最も優れたものとなる。

【0036】さらに、この酸化層と接する有機化合物は陰極材料の拡散を抑制する為に、薄膜状態での成膜性を向上させる必要がある。具体的には膜表面の凹凸や異物を可能な限り低減させることが不可欠であるがこれらの条件は有機化合物自体の構造に起因する。本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、請求項1記載の一般式(1)で表される構造の有機材料が成膜性に優れ、且つ陰極材料の拡散を最も抑制することを見いだした。これらの有機材料の膜厚は凹凸がない薄膜状態を形成できる膜厚すなわち、 5 nm 以上あれば有効であるが、 100 nm 以上形成すると駆動電圧が高くなってしまうのでこれ以下が好ましい。陰極構成材料の内、主成分となるアルミニウムやマグネシウムの成膜速度は速い方が好ましく、 20 \AA/Sec 以上 200 \AA/Sec 以下が望まれる。これは、下地となる有機材料への輻射熱の影響を避ける為と、表面の微細な空隙に対する金属材料の侵入を防止する為である。なお、 200 \AA/Sec 以上の速度は真空中の成膜中著しい真空度の上昇を招き表面の空隙が逆に大きくなる為に好ましくない。以上説明したような酸化リチウム層の導入、下地有機化合物の最適構造並びに陰極成膜速度はそれぞれ独立に用いることでも有効であるが、これらを組み合わせることでさらなる効果を期待することができる。

(実施例6) - 実施例1の他の実施例 -

A1a3を表1中の(8)とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、 $1300\mu A$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると20nAの電流が流れた。15Vの印加時の整流比を計算すると、 3.8×10^4 であった。

(実施例7) - 実施例1の他の実施例 -

A1a3を表1中の(12)とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、 $1500\mu A$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると3nAの電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 5.0×10^4 であった。

(実施例8) - 実施例1の他の実施例 -

A1a3を表2中の(14)とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウム

を陰極として15Vの電圧を印加すると、 $1200\mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 6nA の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 2.0×10^4 であった。

(実施例9) - 実施例1の他の実施例 -

A1q3を表2中の(20)とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、 $1100\mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 40nA の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 2.75×10^4 であった。

(実施例10) - 実施例1の他の実施例 -

A1q3を表3中の(31)とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウムリチウム合金層を陰極として15Vの電圧を印加すると、 1mA の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 100pA の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 1.0×10^7 であった。

(実施例11) - 実施例1の他の実施例 -

A1q3を表4中の(42)とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、マグネシウム銀電極を陰極として15Vの電圧を印加すると、 $1100\mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 130pA の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 8.5×10^8 であった。

(実施例12) - 実施例1の他の実施例 -

透明ガラス基板上にITOを 1000Å となるようスパッタ法により成膜した。このときのシート抵抗は $10\Omega/\square$ であった。次に、所定のパターンとなるようにITOをエッチングし、ITOパターン付ガラスを用意した。この基板を純水、IPAで洗浄したあと、UVオゾン洗浄を行い、表面を十分に洗浄した。次に、正孔輸送材料として、 α -NPD (N, N'-ジフェニル-N-N-ビス(1-ナフチル) - (1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン) をタンタル製のポートに 100mg 、また発光材料としてA1q3をタンタル製のポートに 100mg 、さらに表14中の化合物(150)を 100mg それぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるよう真空蒸着装置内にセットした。先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を $2 \times 10^{-4}\text{Pa}$ の真空度となるまで排気し、到達した時点での α -NPDが入ったポートを加熱していった。 α -NPDが蒸発速度 $3\text{Å}/\text{sec}$ の一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、 500Å 成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領でA1q3を成膜速

度 $3\text{Å}/\text{sec}$ 、膜厚 400Å 成膜し、最後に化合物(150)が入ったポートを加熱し蒸着速度 $3\text{Å}/\text{sec}$ の一定速度で 300Å 成膜し、有機層形成を終了した。次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気雰囲気まで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ポートを取り除き、アルミニウムおよび酸化アルミニウムを別のタンクステン製ポートにそれぞれ 1g 入れ、再度真空排気した。 $4 \times 10^{-4}\text{Pa}$ まで排気した時点で、酸化アルミニウムが入ったポートを加熱し、蒸発速度 $0.2\text{Å}/\text{sec}$ で安定するよう加熱条件を設定した。安定したところで上部シャッターを開放し、 10Å の膜厚となるまで成膜した。次に、アルミニウムが入ったポートを加熱していき、成膜速度 $40\text{Å}/\text{sec}$ となるよう温度を設定し、安定したところで再度、上部シャッターを開放した。膜厚 3000Å になったところで蒸着を終了し、ITO/ α -NPD/A1q3/化合物(150)/LiO/A1構造、発光エリア 4mm^2 の素子を作製した。この素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、 10mA の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 1nA の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 1.0×10^7 であった。

(実施例13) - 実施例2の他の実施例 -

A1q3を表12中の(130)とする以外は実施例2と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウムリチウム合金層を陰極として15Vの電圧を印加すると、 1mA の電流が流れた。また、ITOを陰極、マグネシウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 60pA の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 3.3×10^8 であった。

(実施例14) - 実施例2の他の実施例 -

A1q3を表16中の(177)とする以外は実施例3と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウムリチウム合金層を陰極として15Vの電圧を印加すると、 $1200\mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、マグネシウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 300pA の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 4.0×10^8 であった。

(比較例1) - 実施例1に対する比較例 -

酸化アルミニウムを成膜しない以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、 $2080\mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、マグネシウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 800nA を中心として不安定な電流が観測された。15V印加時の整流比を計算すると、 2.6×10^4 であった。

【0037】

【発明の効果】本発明に係わる有機薄膜EL素子とその

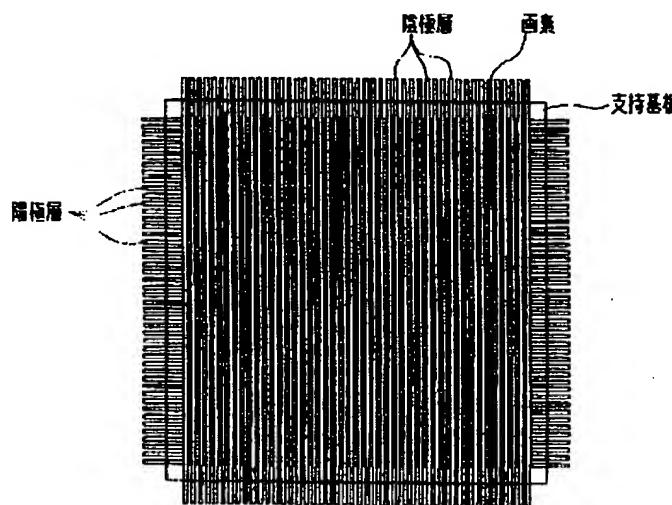
製造方法は、上述のように構成したので、以下のような効果を奏する。第一の効果は、従来と比較しても約2桁程度の整流特性の改善が見られることにある。これは、陰極材料が有機層内へ拡散することなく界面に集約しているために理想的なショットキー障壁が形成され、その結果、リーク電流を抑制することができることを要因としている。

【0038】また、第二の効果として、この理想的なショットキー障壁形成にともない、順方向電圧約3V付近に見られる異常電流をも抑制することができる。これらの効果により、単純マトリクス型の表示装置を作製した場合に、非選択画素の点灯は無く、コントラストの向上に繋がる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機薄膜EL素子が単純マトリクスの概略の平面図である。

【図1】



【図2】発光過程を模式的に示したエネルギーダイアグラム図である。

【図3】ダイオード特性を持つ素子をマトリクス化した場合の電流バスを示す図である。

【図4】素子が完全なダイオード特性を持たない場合の電流バスを示す図である。

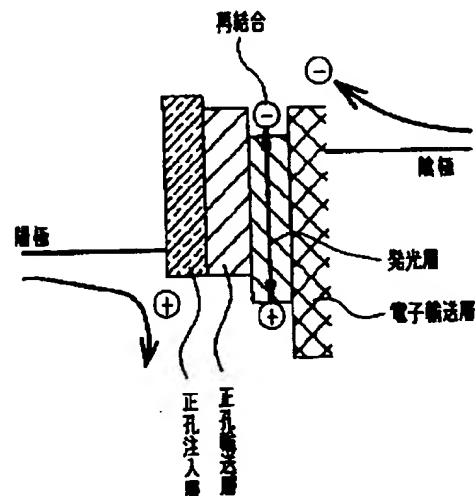
【図5】本発明の有機薄膜EL素子の構造を示す図である。

【図6】本発明の有機薄膜EL素子の他の構造を示す図である。

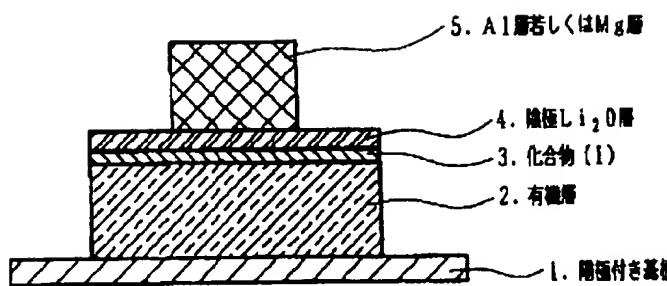
【符号の説明】

- 1 陽極付き基板
- 2 有機層
- 3 化合物
- 4 陰極Li₂O
- 5 Al層又はMg層

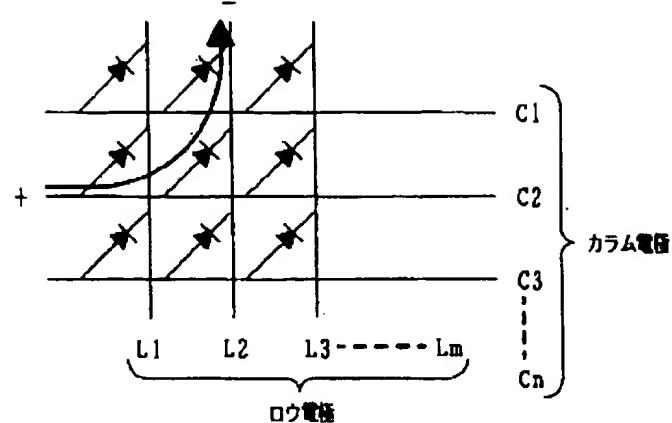
【図2】



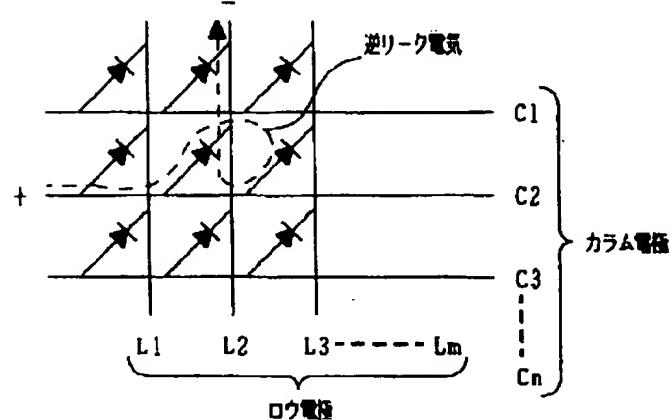
【図5】



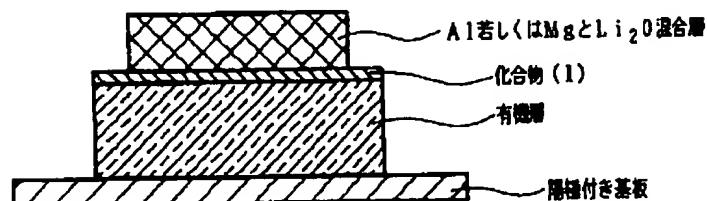
【図3】



【図4】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成11年10月22日(1999.10.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

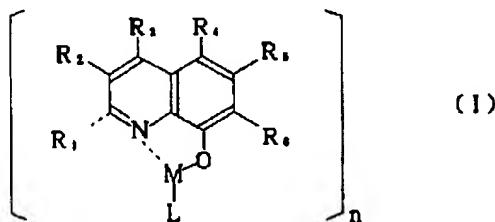
【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、アルミニウムないしはマグネシウムと酸化リチウムとの積層又は混合層からなり、且つ前記酸化リチウムの層の膜厚が10Å以上10

0 Å以下であり、前記積層又は混合層と接する有機薄膜層が下記一般式(I)で示される有機化合物を含有することを特徴とする有機薄膜EL素子。

【化1】



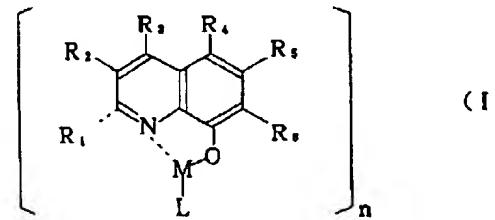
(式中、R₁～R₅はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、Lは-O-R₁ (R₁はアルキル基、シクロアルキル基、窒素原子を含んでもよい芳香族環基、金属原子や酸素原子からなる連結基を有する芳香族環基、又は前記連結基を有するオキシノイド化合物の配位子を示す)、Mは金属原子を表し、nは1又は2の整数である。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】請求項5
【補正方法】変更
【補正内容】

【請求項5】 対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、アルミニウムないしはマグネシウムと酸化リチウムとの積層又は混合層からなり、且つ前記酸化リチウムの層の膜厚が10 Å以上100 Å以下であり、前記積層又は混合層と接する有機薄膜層が下記一般式(I)で示される有機化合物を含有し、前記陰極の成膜速度が2 nm/sec以上20 nm/sec以下であることを特徴とする有機薄膜EL素子の製造方法。

【化4】



(式中、R₁～R₅はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、Lは-O-R₁ (R₁はアルキル基、シクロアルキル基、窒素原子を含んでもよい芳香族環基、金属原子や酸素原子からなる連結基を有する芳香族環基、又は前記連結基を有するオキシノイド化合物の配位子を示す)、Mは金属原子を表し、nは1又は2の整数である。)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0005
【補正方法】変更
【補正内容】

【課題を解決するための手段】本発明は上記した目的を達成するため、基本的には、以下に記載されたような技術構成を採用するものである。即ち、本発明に係わる有機薄膜EL素子の第1態様は、対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、アルミニウムないしはマグネシウムと酸化リチウムとの積層又は混合層からなり、且つ前記酸化リチウムの層の膜厚が10 Å以上100 Å以下であり、前記積層又は混合層と接する有機薄膜層が下記一般式(I)で示される有機化合物を含有することを特徴とするものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0009
【補正方法】変更
【補正内容】

【0009】又、第4態様は、前記特定構造を有する有機化合物の膜厚が5 nm以上100 nm以下であることを特徴とするものである。又、本発明に係わる有機薄膜EL素子の製造方法の第1態様は、対向する陽極と陰極との間に少なくとも1層以上の有機薄膜層を有する電荷注入型の有機薄膜EL素子であって、前記陰極が、アルミニウムないしはマグネシウムと酸化リチウムとの積層又は混合層からなり、且つ前記酸化リチウムの層の膜厚が10 Å以上100 Å以下であり、前記積層又は混合層と接する有機薄膜層が上記一般式(I)で示される有機化合物を含有し、前記陰極の成膜速度が2 nm/sec以上20 nm/sec以下であることを特徴とするものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0034
【補正方法】変更
【補正内容】

【0034】(実施例1) 透明ガラス基板上にITO(indium tin oxide)を1000 Åとなるようスパッタ法により成膜した。このときのシート抵抗は10 Ω/□であった。次に、所定のパターンとなるようにITOをエッチングし、ITOパターン付ガラスを用意した。この基板を純水、IPAで洗浄したあと、UVオゾン洗浄を行い、表面を十分に洗浄した。次に、正孔輸送材料として、α-NPD (N,N'-ジフェニル-N-N-ビス(1-ナフチル)-4,4'-ジアミン)をタンタル製のボ

ートに100mg、また発光材料としてAlq3をタンタル製のポートに100mgそれぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるように真空蒸着装置内にセットした。先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を 2×10^{-4} Paの真空度となるまで排気し、到達した時点で α -NPDが入ったポートを加熱していった。 α -NPDが蒸発速度3Å/Secの一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、500Å成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領でAlq3を成膜速度3Å/Sec、膜厚550Å成膜し、有機層形成を終了した。次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気雰囲気まで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ポートを取り除き、マグネシウムおよび酸化リチウムを別のタンクステン製ポートにそれぞれ1g入れ、再度真空排気した。 4×10^{-4} Paまで排気した時点で、酸化リチウムが入ったポートを加熱し、蒸発速度0.2Å/Secで安定するように加熱条件を設定した。安定したところで上部シャッターを開放し、10Åの膜厚となるまで成膜した。次に、マグネシウムが入ったポートを加熱していき、成膜速度40Å/Secとなるよう温度を設定し、安定したところで再度、上部シャッターを開放した。膜厚3000Åになったところで蒸着を終了し、ITO/ α -NPD/Alq3/Li₂O/Mg構造、発光エリア4mm²の素子を作製した。この素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、900μAの電流が流れた。また、ITOを正極、アルミニウムを負極として15Vの電圧を印加すると32nAの電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 2.8×10^4 であった。

(実施例2) 透明ガラス基板上にITOを1000Åとなるようスパッタ法により成膜した。このときのシート抵抗は10Ω/□であった。次に、所定のパターンとなるようにITOをエッチングし、ITOパターン付ガラスを用意した。この基板を純水、IPAで洗浄したあと、UVオゾン洗浄を行い、表面を十分に洗浄した。次に、正孔輸送材料として、 α -NPD (N, N'-ジフェニル-N-N-ビス(1-ナフチル) - (1, 1'-ビフェニル) - 4, 4'-ジアミン) をタンタル製のポートに100mg、また発光材料としてAlq3をタンタル製のポートに100mgそれぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるように真空蒸着装置内にセットした。先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を 2×10^{-4} Paの真空度となるまで排気し、到達した時点で α -NPDが入ったポートを加熱していった。 α -NPDが蒸発速度3Å/Secの一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、500Å成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領でAlq3を成膜速度3Å/Sec、膜厚550Å成膜し、有機層形成を終了した。次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気雰囲気まで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ポートを取り除き、インジウムおよび酸化リチウムを別のタンクステン製ポートにそれぞれ1g入れ、再度真空排気した。 4×10^{-4} Paまで排気した時点で、酸化リチウムが入ったポートを加熱し、蒸発速度0.2Å/Secで安定するように加熱条件を設定し

した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領でAlq3を成膜速度3Å/Sec、膜厚550Å成膜し、有機層形成を終了した。次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気雰囲気まで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ポートを取り除き、マグネシウムおよび酸化リチウムを別のタンクステン製ポートにそれぞれ1g入れ、再度真空排気した。4×10⁻⁴Paまで排気した時点で、酸化リチウムが入ったポートを加熱し、蒸発速度0.2Å/Secで安定するように加熱条件を設定した。安定したところで上部シャッターを開放し、10Åの膜厚となるまで成膜した。次に、マグネシウムが入ったポートを加熱していき、成膜速度40Å/Secとなるよう温度を設定し、安定したところで再度、上部シャッターを開放した。膜厚3000Åになったところで蒸着を終了し、ITO/ α -NPD/Alq3/Li₂O/Mg構造、発光エリア4mm²の素子を作製した。この素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、900μAの電流が流れた。また、ITOを正極、アルミニウムを負極として15Vの電圧を印加すると32nAの電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 2.8×10^4 であった。

(実施例3) 透明ガラス基板上にITOを1000Åとなるようスパッタ法により成膜した。このときのシート抵抗は10Ω/□であった。次に、所定のパターンとなるようにITOをエッチングし、ITOパターン付ガラスを用意した。この基板を純水、IPAで洗浄したあと、UVオゾン洗浄を行い、表面を十分に洗浄した。次に、正孔輸送材料として、 α -NPD (N, N'-ジフェニル-N-N-ビス(1-ナフチル) - (1, 1'-ビフェニル) - 4, 4'-ジアミン) をタンタル製のポートに100mg、また発光材料としてAlq3をタンタル製のポートに100mgそれぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるように真空蒸着装置内にセットした。先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を 2×10^{-4} Paの真空度となるまで排気し、到達した時点で α -NPDが入ったポートを加熱していった。 α -NPDが蒸発速度3Å/Secの一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、500Å成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領でAlq3を成膜速度3Å/Sec、膜厚550Å成膜し、有機層形成を終了した。次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気雰囲気まで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ポートを取り除き、インジウムおよび酸化リチウムを別のタンクステン製ポートにそれぞれ1g入れ、再度真空排気した。 4×10^{-4} Paまで排気した時点で、酸化リチウムが入ったポートを加熱し、蒸発速度0.2Å/Secで安定するように加熱条件を設定し

た。安定したところで上部シャッターを開放し、 10 \AA の膜厚となるまで成膜した。次に、インジウムが入ったポートを加熱していき、成膜速度 40 \AA/Sec となるよう温度を設定し、安定したところで再度、上部シャッターを開放した。膜厚 3000 \AA になったところで蒸着を終了し、ITO/ α -NPD/A1q3/Li₂O/In構造、発光エリア 4 mm^2 の素子を作製した。この素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として 15 V の電圧を印加すると、 850 \mu A の電流が流れた。また、ITOを正極、アルミニウムを負極として 15 V の電圧を印加すると 29 nA の電流が流れた。 15 V 印加時の整流比を計算すると、 2.9×10^4 であった。

(実施例4) 透明ガラス基板上にITOを 1000 \AA となるようスパッタ法により成膜した。このときのシート抵抗は $10\Omega/\square$ であった。次に、所定のパターンとなるようにITOをエッチングし、ITOパターン付ガラスを用意した。この基板を純水、IPAで洗浄したあと、UVオゾン洗浄を行い、表面を十分に洗浄した。次に、正孔輸送材料として、 α -NPD (N, N'-ジフェニル-N-N-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン)をタンタル製のポートに 100 mg 、また発光材料としてA1q3をタンタル製のポートに 100 mg それぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるように真空蒸着装置内にセットした。先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を $2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ の真空度となるまで排気し、到達した時点で α -NPDが入ったポートを加熱していった。 α -NPDが蒸発速度 3 \AA/Sec の一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、 500 \AA 成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領でA1q3を成膜速度 3 \AA/Sec 、膜厚 550 \AA 成膜し、有機層形成を終了した。次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気雰囲気まで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ポートを取り除き、アルミニウムおよび酸化リチウムを別のタンゲステン製ポートにそれぞれ 1 g 入れ、再度真空排気した。 $4 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで排気した時点で、酸化リチウムが入ったポートを加熱し、蒸発速度 0.2 \AA/Sec で安定するように加熱条件を設定した。それと同時に、アルミニウムが入ったポートを加熱していき、成膜速度 40 \AA/Sec となるよう温度を設定し、この両者が安定したところで、上部シャッターを開放した。酸化アルミニウムとアルミニウムの総厚が 3000 \AA になったところで蒸着を終了し、ITO/ α -NPD/A1q3/Li₂O:Al構造、発光エリア 4 mm^2 の素子を作製した。この素子にITOを正極、アルミニウムと酸化リチウムの混合層を負極として 15 V の電圧を印加すると、 1100 \mu A の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムと酸化リチウムの混

合層を陽極として 15 V の電圧を印加すると 30 nA の電流が流れた。 15 V 印加時の整流比を計算すると、

3.8×10^4 であった。

(実施例5) アルミニウムをマグネシウムとする以外は実施例4と同様な手法で作製した素子にITOを正極、マグネシウムと酸化リチウム混合層を負極として 15 V の電圧を印加すると 1000 \mu A の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムと酸化リチウムの混合層を陽極として 15 V の電圧を印加すると 40 nA の電流が流れた。この時の整流比を計算すると、 2.5×10^4 であった。

(実施例6) アルミニウムをインジウムとする以外は実施例4と同様な手法で作製した素子にITOを正極、インジウムと酸化リチウム混合層を負極として 15 V の電圧を印加すると 1000 \mu A の電流が流れた。また、ITOを陰極、インジウムと酸化リチウムの混合層を陽極として 15 V の電圧を印加すると 40 nA の電流が流れた。この時の整流比を計算すると、 2.5×10^4 であった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】さらに、この酸化層と接する有機化合物は陰極材料の拡散を抑制するに、薄膜状態での成膜性を向上させる必要がある。具体的には膜表面の凹凸や異物を可能な限り低減させることが不可欠であるがこれらの条件は有機化合物自体の構造に起因する。本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、請求項1記載の一般式(1)で表される構造の有機材料が成膜性に優れ、且つ陰極材料の拡散を最も抑制することを見いだした。これらの有機材料の膜厚は凹凸がない薄膜状態を形成できる膜厚すなわち、 5 nm 以上あれば有効であるが、 100 nm 以上形成すると駆動電圧が高くなってしまうのでこれ以下が好ましい。陰極構成材料の内、主成分となるアルミニウムやマグネシウムの成膜速度は速い方が好ましく、 20 \AA/Sec 以上 200 \AA/Sec 以下が望まれる。これは、下地となる有機材料への輻射熱の影響を避けること、表面の微細な空隙に対する金属材料の侵入を防止するためである。なお、 200 \AA/Sec 以上の速度は真空中の成膜中著しい真空度の上昇を招き表面の空隙が逆に大きくなるに好ましくない。以上説明したような酸化リチウム層の導入、下地有機化合物の最適構造並びに陰極成膜速度はそれぞれ独立に用いることでも有効であるが、これらを組み合わせることでさらなる効果を期待することができる。

(実施例6) - 実施例1の他の実施例 -

A1q3を表1中の(8)とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを正極、アルミニウムを

負極として15Vの電圧を印加すると、 $1300\mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 20nA の電流が流れた。15Vの印加時の整流比を計算すると、 3.8×10^4 であった。

(実施例7) - 実施例1の他の実施例 -

A1q3を表1中の(12)とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを正極、アルミニウムを負極として15Vの電圧を印加すると、 $1500\mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 3nA の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 5.0×10^4 であった。

(実施例8) - 実施例1の他の実施例 -

A1q3を表2中の(14)とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを正極、アルミニウムを負極として15Vの電圧を印加すると、 $1200\mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 6nA の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 2.0×10^4 であった。

(実施例9) - 実施例1の他の実施例 -

A1q3を表2中の(20)とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを正極、アルミニウムを負極として15Vの電圧を印加すると、 $1100\mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 40nA の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 2.75×10^4 であった。

(実施例10) - 実施例1の他の実施例 -

A1q3を表3中の(31)とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを正極、アルミニウムリチウム合金層を負極として15Vの電圧を印加すると、 1mA の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 100pA の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 1.0×10^7 であった。

(実施例11) - 実施例1の他の実施例 -

A1q3を表4中の(42)とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを正極、マグネシウム銀電極を負極として15Vの電圧を印加すると、 $1100\mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 130pA の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 8.5×10^4 であった。

(実施例12) - 実施例1の他の実施例 -

透明ガラス基板上にITOを 1000Å となるようスパッタ法により成膜した。このときのシート抵抗は $10\Omega/\square$ であった。次に、所定のパターンとなるようにITOをエッチングし、ITOパターン付ガラスを用意し

た。この基板を純水、IPAで洗浄したあと、UVオゾン洗浄を行い、表面を十分に洗浄した。次に、正孔輸送材料として、 α -NPD (N,N'-ジフェニル-N-N-ビス(1-ナフチル) - (1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン) をタンタル製のポートに 100mg 、また発光材料としてA1q3をタンタル製のポートに 100mg 、さらに表14中の化合物(150)を 100mg それぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるよう真空蒸着装置内にセットした。先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を $2 \times 10^{-4}\text{Pa}$ の真空度となるまで排気し、到達した時点で α -NPDが入ったポートを加熱していった。 α -NPDが蒸発速度 $3\text{Å}/\text{Sec}$ の一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、 500Å 成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領でA1q3を成膜速度 $3\text{Å}/\text{Sec}$ 、膜厚 400Å 成膜し、最後に化合物(150)が入ったポートを加熱し蒸着速度 $3\text{Å}/\text{Sec}$ の一定速度で 300Å 成膜し、有機層形成を終了した。次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気雰囲気まで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ポートを取り除き、アルミニウムおよび酸化リチウムを別のタンクステン製ポートにそれぞれ 1g 入れ、再度真空排気した。 $4 \times 10^{-4}\text{Pa}$ まで排気した時点で、酸化リチウムが入ったポートを加熱し、蒸発速度 $0.2\text{Å}/\text{Sec}$ で安定するように加熱条件を設定した。安定したところで上部シャッターを開放し、 10Å の膜厚となるまで成膜した。次に、アルミニウムが入ったポートを加熱していく、成膜速度 $40\text{Å}/\text{Sec}$ となるよう温度を設定し、安定したところで再度、上部シャッターを開放した。膜厚 3000Å になったところで蒸着を終了し、ITO/ α -NPD/A1q3/化合物(150)/Li₂O/A1構造、発光エリア 4mm^2 の素子を作製した。この素子にITOを正極、アルミニウムを負極として15Vの電圧を印加すると、 10mA の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 1nA の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 1.0×10^7 であった。

(実施例13) - 実施例2の他の実施例 -

A1q3を表12中の(130)とする以外は実施例2と同様な方法で作製した素子にITOを正極、アルミニウムリチウム合金層を負極として15Vの電圧を印加すると、 1mA の電流が流れた。また、ITOを陰極、マグネシウムを陽極として15Vの電圧を印加すると 60pA の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 3.3×10^4 であった。

(実施例14) - 実施例2の他の実施例 -

A1q3を表16中の(177)とする以外は実施例3と同様な方法で作製した素子にITOを正極、アルミニ

ウムリチウム合金層を負極として 15 V の電圧を印加すると、 $1200 \mu A$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、マグネシウムを陽極として 15 V の電圧を印加すると $300 \mu A$ の電流が流れた。15 V 印加時の整流比を計算すると、 4.0×10^4 であった。

(比較例 1) - 実施例 1に対する比較例 -

酸化リチウムを成膜しない以外は実施例 1 と同様な方法

で作製した素子に ITOを正極、アルミニウムを負極として 15 V の電圧を印加すると、 $2080 \mu A$ の電流が流れた。また、 ITOを陰極、マグネシウムを陽極として 15 V の電圧を印加すると $800 nA$ を中心として不安定な電流が観測された。15 V 印加時の整流比を計算すると、 2.6×10^3 であった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.